

corr. US 5, 416, 172  
and DE 692 25 34 C



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 550 308 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92403440.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C08L 77/00, C08L 77/06,**  
**// (C08L77/00, 77:00)**

(22) Date de dépôt : **17.12.92**

(30) Priorité : **31.12.91 FR 9116403**

(43) Date de publication de la demande :  
**07.07.93 Bulletin 93/27**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL**  
**PT SE**

(71) Demandeur : **ELF ATOCHEM S.A.**  
**4 & 8, Cours Michelet La Défense 10**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur : **Maj, Philippe**  
**Im Krahfuss 27**  
**W-5340 Bad Honnef (DE)**  
Inventeur : **Blondel, Philippe**  
**Côte Saint-Michel, No. 2 Le Mont Joli**  
**F-27300 Bernay (FR)**

(74) Mandataire : **Luziau, Nelly**  
**ELF ATOCHEM S.A. DRDI/DPI 4-8, Cours**  
**Michelet La Défense 10**  
**F-92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)**

(54) **Compositions transparentes à tenue aux agents chimiques élevée.**

(57) La présente invention a pour objet des compositions polyamides transparentes à tenue aux agents chimiques élevée, ainsi que leur procédé de préparation et les objets obtenus à partir de celles-ci.  
Les présentes compositions polyamides comprennent de 1 à 99% en poids, de préférence 40 à 90%, d'un premier polyamide constitué de motifs aliphatiques contenant au moins 7 atomes de carbone, de diacides iso- et téréphtalique, ce dernier majoritaire, de motifs diamines cycloaliphatiques, et de 99 à 1% en poids, de préférence 60 à 10%, d'un polyamide semi-cristallin constitué d'au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique contenant au moins 7 atomes de carbone.

EP 0 550 308 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention a pour objet des compositions polyamides transparentes à tenue aux agents chimiques élevée, ainsi que leur procédé de préparation et les objets obtenus à partir de celles-ci.

Ces polyamides ainsi que leurs alliages sont largement utilisés pour de nombreuses applications. Certaines de ces applications nécessitent des propriétés spécifiques. Parmi ces propriétés recherchées, on peut citer la résistance aux chocs, à la traction et/ou à la compression, c'est-à-dire les propriétés mécaniques. D'autres propriétés recherchées sont la transparence et la tenue aux agents chimiques élevée afin de résister dans le temps aux agents atmosphériques. De nombreux objets nécessitent un aspect transparent, une tenue aux agents chimiques élevée ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. On peut citer à titre d'exemple les flacons, bouchons, montures de lunettes et autres.

Il existe donc un besoin actuellement de disposer de ces matériaux transparents à tenue aux agents chimiques élevée.

De nombreux homo- et copolyamides, tant amorphes que cristallins, ont donc été proposés. De même, des mélanges ou alliages de ceux-ci ont été proposés. Ces alliages sont constitués d'un copolyamide amorphe transparent mélangé avec un (co)polyamide cristallin. Le but des ces alliages est d'obtenir une réduction du coût de production et/ou une augmentation de la tenue aux agents chimiques.

Ainsi, JP-60-215053 et 60-215054 (KOKAI) décrivent et revendiquent des alliages comprenant d'une part un polyamide transparent et d'autre part un polyamide cristallin. Le polyamide transparent est constitué de motifs aliphatiques en tant que composant monomère essentiel choisis parmi le lauryllactame, l'acide 12-aminododécanoïque ou 11-aminoundécanoïque, et des motifs cycliques. Les exemples donnés pour ces polyamides transparents font apparaître en tant que motifs cycliques une diamine cycloaliphatique, le bis-(4-aminocyclohexyl)méthane et un diacide aromatique, l'acide isophthalique. Le polyamide cristallin est constitué de polyamide-12 et/ou -11, ou de copolyamide ayant comme monomère essentiel un motif 12 et/ou 11. Les conditions de mélange ne sont pas spécifiées, il est seulement indiqué que tout procédé connu est applicable. Les compositions résultantes sont transparentes.

FR-A-2 575 756 et FR-A-2 606 416 décrivent et revendiquent des mélanges ou alliages similaires à ceux mentionnés ci-avant. A nouveau, dans ce cas, l'acide isophthalique est le composant majoritaire du diacide aromatique et les conditions de mélange ne sont pas spécifiées. Les mélanges ou alliages obtenus sont transparents.

Le mélange des polyamides tel que mis en oeuvre dans les cas récités ci-avant remplit les conditions imposées par les produits à mélanger. Ainsi, US-P-4 404 317 décrit les conditions de mélange, telles que la température, pour divers polyamides; en particulier, il est recommandé de ne pas dépasser 300°C à cause de la dégradation du polyamide cristallin ainsi que du polyamide amorphe. En particulier, dans la notice "Technical Data Sheet" relative au polyamide transparent Grilamid® TR 55, qui est constitué de motif lauryllactame, acide isophthalique en tant que diacide aromatique et de bis-amine A en tant que diamine cycloaliphatique, il est spécifié que les températures de moulage-injection et d'extrusion sont de 280 à 305°C et de 270 à 285°C, respectivement. Aussi, il est connu que les polyamides cristallins (dont le PA12 ou PA6,12) présentent une température de dégradation de l'ordre de 270°C, tant pour le moulage-injection que pour l'extrusion, qui peut être portée pour des temps très courts ou en présence d'un stabilisant à une température d'environ 300°C. Ceci est décrit dans la notice technique "Engineering Thermoplastics" d'HULS, à la page 65.

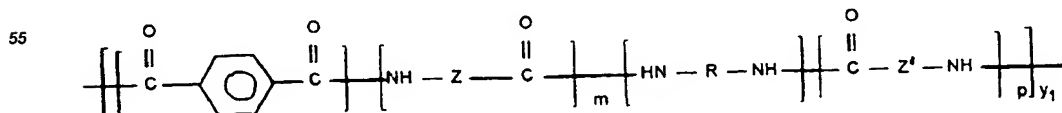
EP-A-0 313 436 (au nom de la demanderesse) décrit des polyamides transparents dans lesquels, par contre, l'acide téréphtalique est le composant majoritaire du diacide aromatique. Ces polyamides transparents amorphes présentent de remarquables propriétés tant mécaniques que de tenue aux agents chimiques. Le mélange de ces polyamides transparents amorphes avec un polyamide cristallin dans les conditions classiques mentionnées ci-avant conduit malheureusement à une composition qui n'est pas transparente.

Ainsi, les alliages recherchés de ces polyamides transparents à propriétés améliorées ne sont pas transparents lorsqu'ils sont effectués dans les conditions normales, et une température trop élevée conduirait à la dégradation des polymères.

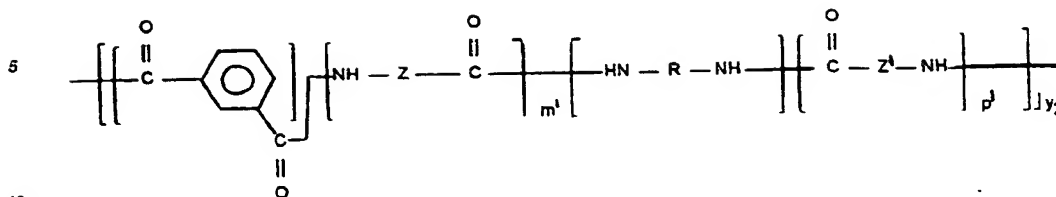
De façon surprenante, il a été trouvé par la demanderesse que lesdits alliages recherchés sont obtenus grâce à la présente invention.

Ainsi, la présente invention a pour objet une composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:

a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements:



et



dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200 et

$y_1/y_1+y_2 \cong 0,5$ ;

$m, p, m', p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0;

$Z$  et  $Z'$ , dans les motifs aliphatiques  $-NH-Z-CO-$  et  $-NH-Z'-CO-$ , identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $(CH_2)_n$  où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

$-HN-R-NH-$  est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique;

le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et

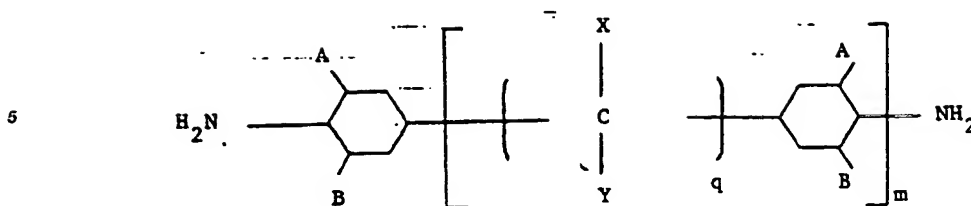
b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence  $-NH-(CH_2)_{n'}-CO-$  où  $n'$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides.

Les motifs aliphatiques  $-NH-Z-CO-$  et  $-NH-Z'-CO-$  sont obtenus, lors de la synthèse, à partir de lactame, d'acide aminé correspondant, ou d'une condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s). Les lactames contiennent au moins 7 atomes de carbone, de préférence 8 à 12. Les lactames préférés sont le capryllactame, le dodecylactame, l'undécanolactame, le lauryllactame, ou lactame 12, ci-après désigné L12. Particulièrement préféré est le L12 conduisant au motif 12. L'acide aminé correspondant est l' $\alpha,\omega$ -acide aminé contenant autant d'atomes de carbone que le lactame correspondant. Les  $\omega$ -acides aminés contiennent au moins 7 atomes de carbone, de préférence 8 à 12. Les  $\alpha,\omega$ -acides aminés préférés sont l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 11-amino-undécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque.

Le diacide carboxylique aliphatique est un  $\alpha,\omega$ -diacide carboxylique possédant au moins 4 atomes de carbone (non compris les atomes de carbone du groupe carboxylique), de préférence au moins 6, dans la chaîne carbonée linéaire ou ramifiée. Les diacides carboxyliques préférés sont l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et l'acide 1,12-dodécanoïque.

Le terme "diamine aliphatique" tel qu'utilisé dans la présente invention désigne une  $\alpha,\omega$ -diamine contenant entre les groupes amino terminaux au moins 4 atomes de carbone, de préférence 6 à 12. La chaîne carbonée est linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée. Des mélanges de diamines aliphatiques sont aussi envisagés dans la présente invention. Des diamines aliphatiques préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylènediamine, la méthylpentaméthylènediamine, la 5-méthylnonaméthylènediamine et la décaméthylènediamine.

Le terme "diamine cycloaliphatique" tel qu'utilisé dans la présente invention désigne une amine de formule:



dans laquelle:

A et B, identiques ou différentes, représentent l'hydrogène, le radical méthyle, le radical éthyle ou le radical isopropyle;

15 X et Y, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle;

q est un nombre entier compris entre 0 et 6;

m vaut 0 ou 1.

Des mélanges de diamines cycloaliphatiques sont aussi envisagés dans la présente invention.

20 Ce terme "diamine cycloaliphatique" couvre aussi, au sens de la présente invention, les diamines comportant une structure cycloaliphatique telle que définie par la formule ci-dessus dans leur chaîne carbonée. On peut citer à titre d'exemple l'isophoronediamine et le 3,6-diaminométhyltricyclodécane.

On peut citer à titre d'exemple de diamine cycloaliphatique les diamines suivantes: l'isophoronediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane (BACM), le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), le bis(3-méthyl-4-amino-5-éthylcyclohexyl)méthane, le 1,2-bis(4-aminocyclohexyl)éthane, le 2,2'-bis(4-aminocyclohexyl)propane et le 2,2'-bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)propane.

25 Le terme "diamine(s) arylaliphatique(s)" tel qu'utilisé dans la présente invention désigne les amines de formule:



dans laquelle:

30 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont des résidus hydrocarbonés en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, linéaires ou ramifiés;

Ar est un radical aromatique divalent qui désigne un cycle aromatique ou deux ou plusieurs cycles aromatiques liés par un groupe alkyle, ledit radical Ar pouvant par ailleurs être substitué selon toute configuration, ortho, méta, para.

Des mélanges de diamines arylaliphatiques sont aussi envisagés dans la présente invention. A titre d'exemple, 35 on peut citer la méta-xylylènediamine (pour laquelle Ar = m-phényle, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>-).

Les dérivés saturés ou ceux comportant une structure aromatique-aliphatique dans leur chaîne carbonée sont aussi envisagés dans la présente invention. A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-bisaminométhylcyclohexane et le 1,3-diaminométhylnorbornane.

Des mélanges de diamine(s) aliphatique(s) et/ou cycloaliphatique(s) et/ou arylaliphatique(s), notamment d'isomères, sont aussi envisagés dans la présente invention.

40 Le terme "sensiblement stoechiométrique" signifie un rapport en mole diamine/diacide compris entre 1,1/1 et 1/1,1.

Ainsi, le terme "condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) et d'un ou plusieurs diacide(s)" peut représenter le motif 6,6 ou 6,12 par exemple. Le terme "éventuellement en tant que partie d'un motif aromatique" tel qu'utilisé dans la présente invention signifie que la partie aliphatique de ce motif semi-aromatique est comptabilisée; à titre d'exemple, pour un polyamide 12-12,T de composition massique 50/50, le motif aliphatique représente 75% en poids de ce polyamide. Le terme "polyamide transparent" tel qu'utilisé dans la présente invention désigne un polyamide dont le facteur de transmission, lorsque le polyamide est sous la forme d'une plaque mince de 2 mm d'épaisseur, est d'au moins 70%. Selon un mode de réalisation de la 50 présente invention, la composition comprend, en poids:

a) 40 à 90% dudit premier polyamide; et

b) 60 à 10% dudit polyamide semi-cristallin.

Avantageusement, ladite composition comprend en poids:

a) 50 à 80% dudit premier polyamide; et

55 b) 50 à 20% dudit polyamide semi-cristallin.

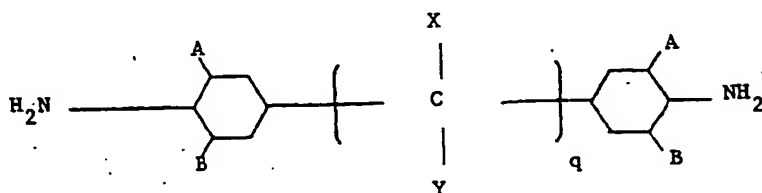
Selon un mode de réalisation de la présente invention, ledit polyamide semi-cristallin comprend au moins 80% en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO- où n vaut 7, 10 ou 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence conte-

nant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 6 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 7 atomes de carbone entre les fonctions acides. Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin est choisi dans le groupe consistant en: PA 12, PA 11, les copolymères correspondants dans lesquels lesdits motifs 12 ou 11 représentent plus de 80% en poids, et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, ledit polyamide semi-cristallin est du PA 12 et/ou PA 11. Le poids moléculaire du polyamide semi-cristallin est compris entre environ 10 000 et 30 000, de préférence 15 000 et 25 000.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, dans ledit premier polyamide, les motifs aliphatiques sont des motifs 12 et/ou 11.

Avantageusement, la diamine cycloaliphatique a pour formule:



dans laquelle:

A et B, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle;

X et Y, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle;

q est un nombre entier compris entre 1 et 3;

éventuellement remplacée jusqu'à 50% en mole par l'isophoronediamine.

De préférence, la diamine cycloaliphatique est le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, éventuellement remplacée jusqu'à 50% en mole par l'isophoronediamine.

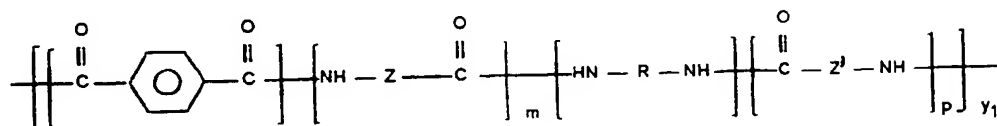
Le premier polyamide préféré est L12/TA/IA/BMACM selon des proportions molaires: 2-0,5/0,7-0,5/0,3-0,5/0,91-1,05. Le poids moléculaire du premier polyamide est compris entre environ 8 000 et 25 000, de préférence 10 000 et 20 000.

La composition selon la présente invention peut contenir des charges classiques, des additifs classiques, des catalyseurs d'amidification ou de trans-amidification ainsi que d'autres polymères tel qu'un autre polyamide amorphe ou semi-cristallin. Les charges classiques sont, par exemple, les charges minérales telles que: talc, magnésie, scorie, kaolin, etc, notamment fibres de verre. Les additifs classiques sont, par exemple, les stabilisants à la lumière et/ou à la chaleur, colorants, azurants optiques, plastifiants, agents de démoulage, agents d'ignifugation et autres.

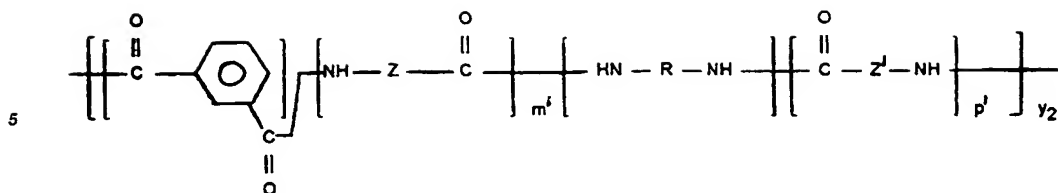
La présente invention a aussi pour objet les objets obtenus à partir de la présente composition. Les objets peuvent être fabriqués par tout procédé connu, tel que par exemple le moulage-injection.

Les présentes compositions sont préparées grâce à un nouveau procédé, autre objet de l'invention. La présente invention concerne donc aussi un procédé de préparation d'une composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:

a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements:



et



10 dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200 et

$y_1/y_2 + y_2 \cong 0,5$ :

$m, p, m', p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0:

15 Z et Z', dans les motifs aliphatiques -NH-Z-CO- et -NH-Z'-CO-, identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $\{CH_2\}_n$  où n est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

20 -HN-R-NH- est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique; le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO- où n' est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides.

30 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange desdits premier polyamide et polyamide semi-cristallin à une température supérieure à 300°C, de préférence entre 300 et 400°C.

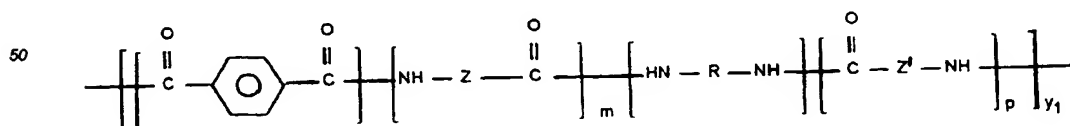
La température de l'étape de mélange est élevée, supérieure à la température de décomposition de polyamides, mais de façon tout à fait surprenante, cette décomposition n'a pas lieu et des compositions polyamides transparentes à tenue aux agents chimiques élevée sont obtenues.

35 Selon un mode de mise en oeuvre du présent procédé, la température de ladite étape de mélange est comprise entre 300°C et 370°C. Le temps de séjour à cette température est compris entre 1 seconde et 20 minutes, de préférence 10 secondes et 5 minutes.

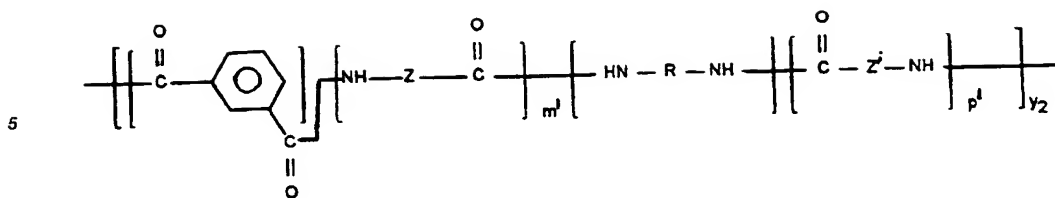
40 Alternativement, un autre procédé consiste en le mélange dudit premier polymère précité, éventuellement à l'état de prépolymère dont le degré de polymérisation est d'au moins 50%, avec ledit polymère semi-cristallin précité à une température comprise entre 250 et 350°C, en présence d'un catalyseur d'amidification ou de trans-amidification, avec un temps de séjour de 1 à 60 minutes. Cette étape de mélange peut être mise en oeuvre en présence des additifs et/ou charge. Ce procédé s'applique aussi aux polymères dont la teneur en acide isophthalique est supérieure à celle en acide téréphthalique.

45 Ainsi, la présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:

a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements:



55 et



10 dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200;

$m$ ,  $p$ ,  $m'$ ,  $p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0;

15 Z et Z', dans les motifs aliphatiques -NH-Z-CO- et -NH-Z'-CO-, identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $\{CH_2\}_n$  où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

-NH-R-NH- est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique;

20 le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et

b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO- où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

30 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange dudit premier polyamide, éventuellement à l'état de prépolymère dont le degré de polymérisation est d'au moins 50% et dudit polymère semi-cristallin à une température comprise entre 250 et 350°C en présence d'un catalyseur d'amidification ou de transamidification. De préférence, les conditions opératoires sont les suivantes. Le catalyseur est l'acide phosphorique ou hypophosphoreux; la température de mélange est de 280 à 340°C; le temps de séjour est de 5 à 33 minutes; le degré de polymérisation dudit prépolymère est d'au moins 90%.

35 De préférence, l'étape de mélange est mise en oeuvre dans une extrudeuse. Ainsi, les polyamides premier et semi-cristallin sont broyés en granulés ou en poudre, puis chargés dans une extrudeuse dans laquelle ils sont portés progressivement à une température supérieure à la température de fusion. L'extrudeuse peut être n'importe quelle extrudeuse classique, mono ou bi-vis, avec un rapport L/D de préférence compris entre 10 et 60, à profil de préférence malaxeur.

40 La présente invention est illustrée plus en détail à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif mais non limitatif. Dans ces exemples, la tenue aux agents chimiques est déterminée par la mesure de l'absorption d'éthanol.

45 Les méthodes d'analyse sont les suivantes: La température de transition vitreuse  $T_g$  est mesurée à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC-4 sur la deuxième chauffe à 20°C/min après refroidissement intermédiaire à 40°C min. La valeur est prise au point milieu de la transition.

L'absorption d'éthanol est mesurée sur des éprouvettes type IFC Institut Français du Caoutchouc d'épaisseur 2 mm et de poids environ 1g, préalablement séchées, après 8 jours d'immersion dans l'éthanol pur à 25°C. La valeur est donnée en pourcentage d'augmentation du poids initial (EtOH 8 j, %).

50 Les viscosités inhérentes sont mesurées à 25°C avec des solutions à 0,5 g/dl dans le m-crésol.

#### EXEMPLES 1 A 5

55 Les exemples ont été réalisés sur une extrudeuse bi-vis Werner 30 équipée d'un profil malaxeur, à partir de polyamide semi-cristallin PA-12 de viscosité inhérente 1,52 dl/g et du premier polyamide (A). Celui-ci est synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire de 1/1/0,3/0,7, et présente une  $T_g$  de 170°C et une viscosité inhérente de 1,05 dl/g.

## EP 0 550 308 A1

Les conditions sont données dans le tableau 1 avec l'aspect du produit obtenu et sa température de transition vitreuse.

Les produits obtenus par compoundage à 310 ou 320°C sont tous transparents.

### 5 EXEMPLES COMPARATIFS 6 A 10

Ces exemples ont été réalisés avec le même appareil et les mêmes produits que les essais 1 à 5, mais avec des températures de malaxage moins élevées, et ils ne sont pas transparents. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

10

**TABEAU 1**

TABLEAU 1						
	Exemple	Fractions massiques PA premier (A)	PA12 (B)	Température matière, °C	Temps de séjour mn	Observations
15	1	80	20	310	2,2	transparent
	2	75	25	320	2,2	transparent
	3	75	25	320	1,3	transparent
20	4	70	30	320	2,2	transparent
	5	70	30	320	1,3	transparent
	6	80	20	280	1,3	légèrement opaque
25	7	80	20	280	2,2	légèrement opaque
	8	80	20	300	1,3	légèrement opaque
	9	75	25	300	1,3	opaque
30	10	75	25	300	2,2	légèrement opaque

### EXEMPLES 12 A 16

35

Ces exemples ont été réalisés par compoundage à 310 ou 320°C sur extrudeuse bi-vis de Laboratoire Haacke équipée d'un profil malaxeur, à partir d'un mélange de granulés de polyamide premier de Tg 170°C similaire à celui de l'exemple 1 et de PA12 similaire à celui de l'exemple 1.

Les mélanges obtenus contenant de 20 à 50% de PA12 sont tous transparents, et présentent une seule Tg comprise entre 131 et 73°C. Ces résultats et les conditions opératoires sont donnés tableau 2.

40

### EXEMPLES COMPARATIFS 17 A 20

De manière comparable aux exemples 12 à 16, ces essais sont réalisés par compoundage à une température comprise entre 260 et 295°C avec des taux de PA12 de 20 et 30%. Tous ces essais sont opaques et présentent un point de fusion vers 175°C. Les résultats sont donnés au tableau 2.

50

55



**TABLEAU 2**

5	Fractions massiques		Tempéra- ture ma- tière, °C	Vitesse de rotation tr/mn	Tg, °C	EtOH Sj, %	Observations
	PA premier <u>Exemple</u>	PA12 <u>(A)</u>					
	11	80	20	310	80	131	transparent
	12	75	25	320	40	124	transparent
10	13	65	35	320	60	102	transparent
	14	60	40	320	80	90	transparent
15	15	55	45	320	80	88	transparent
	16	50	50	320	20	73	transparent
	17	80	20	295	75	132(Tf175)	légèrement opaque
20	18	80	20	295	35	121(Tf176)	légèrement opaque
	19	80	20	280	60	145(Tf174)	opaque
	20	70	30	260	60	133(Tf177)	opaque

**EXEMPLES 21 A 30**

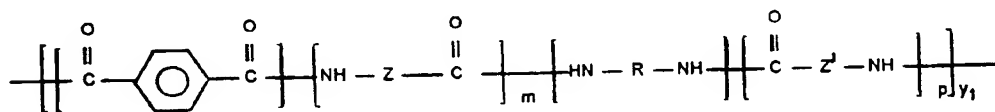
Ces exemples ont été réalisés par compoundage sur extrudeuse bi-vis de laboratoire Haacke de mélange de granules de polyamide premier et de PA11 ou PA12. Tous les produits obtenus sont transparents et présentent des absorptions d'éthanol mesurées après 8 jours d'immersion à 25°C relativement peu importantes. Les résultats sont portés dans le tableau 3. Les abréviations sont celles utilisées dans l'exemple 1, avec de plus AA pour acide adipique et M11 pour l'acide 11-amino-undécanoïque.

TABLEAU 3

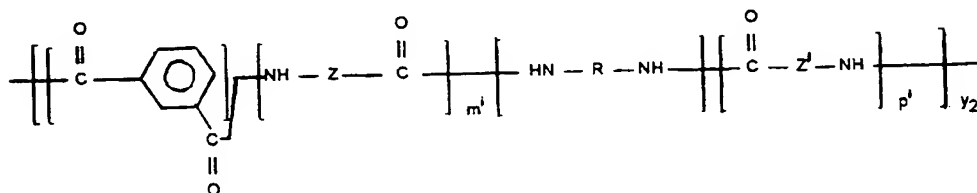
Exem- ple	Monomè- res	PA premier Fractions molai- res	Tg °C	Type	PA cristallin fraction massique	Tempé- rature °C	mélange vitesse tr/mn	Tg, °C	Absor- ption EtOH, %
21	L12/TA/IA/A A/BMACM	0,8/0,63/0,71/0, 1/1	177	PA12	30	320	45	120	26,1
22	"	1,1/0,5/0,3/0,2/1	152	"	25	"	55	110,5	30,9
23	L12/TA/IA/ BMACM	0,7/0,6/0,4/1	185	PA12	25	320	175	140	29,3
24	"	"	"	"	30	"	125	133	26,8
25	"	"	"	"	35	"	125	118	25,3
26	L12/TA/IA/ BMACM	0,6/0,6/0,4/1	195	PA12	20	320	150	151	32
27	"	"	"	"	25	"	150	142	30
28	M11/TA/IA/ BMACM	1,3/0,75/0,25/1, 02	157	PA11	25	310	80	113	31,5
29	L12/TA/IA/ BMACM	1/0,7/0,3/1	169	"	25	"	150	126	32,6
30	"	"	"	"	30	310	150	115	29,2

### Revendications

1.- Composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:  
a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchainements:



et



dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200 et

$y_1/y_1+y_2 \geq 0,5$ ;

$m, p, m', p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0;

Z et Z', dans les motifs aliphatiques -NH-Z-CO- et -NH-Z'-CO-, identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $\{\text{CH}_2\}_n$  où n est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sen-

siblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

-HN-R-NH- est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique;

le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et

b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-}$  où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 6 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 4, atomes de carbone entre les fonctions acides.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition comprend en poids:

a) 40 à 90% dudit premier polyamide; et

b) 60 à 10% dudit polyamide semi-cristallin.

3.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition comprend en poids:

a) 50 à 80% dudit premier polyamide; et

b) 50 à 20% dudit polyamide semi-cristallin.

4.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-cristallin comprend au moins 80% en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-}$  où  $n$  vaut 7, 10 ou 11; et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 6 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 7 atomes de carbone entre les fonctions acides.

5.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-cristallin est choisi dans le groupe consistant en: PA 12, PA 11, les copolymères correspondants dans lesquels lesdits motifs 12 ou 11 représentent plus de 80% en poids, et leurs mélanges.

6.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit polyamide cristallin est du PA 12 et/ou PA 11.

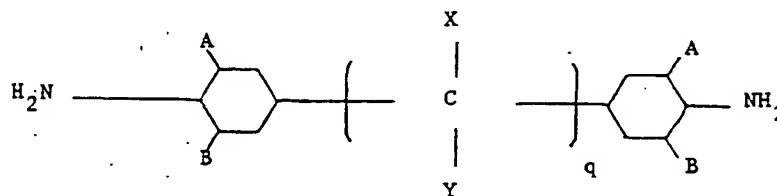
7.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-cristallin a un poids moléculaire compris entre environ 10 000 et 30 000, de préférence 15 000 à 25 000.

8.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que, dans ledit premier polyamide, les motifs aliphatiques sont présents en une proportion d'au moins 10 % en poids.

9.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que, dans ledit premier polyamide, les motifs aliphatiques sont des motifs 12 et/ou 11.

10.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la diamine est une diamine cycloaliphatique.

11.- Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que ladite diamine cycloaliphatique a pour formule:



dans laquelle:

A et B, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle;

X et Y, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle;

q est un nombre entier compris entre 1 et 3;

éventuellement remplacée jusqu'à 50% en mole par l'isophoronediamine.

12.- Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la diamine cycloaliphatique est le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, éventuellement remplacée jusqu'à 50% en mole par l'isophoronediamine.

mine.

13.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ledit premier polyamide correspond à L12/TA/IA/BMACM selon des proportions molaires: 2-0,5/0,7-0,5/0,3-0,5/0,95-1,05.

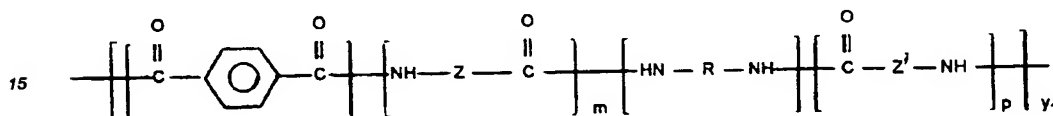
14.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ledit premier polyamide a un poids moléculaire compris entre environ 8 000 et 25 000, de préférence 10 000 à 20 000.

15.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus une charge et/ou un additif.

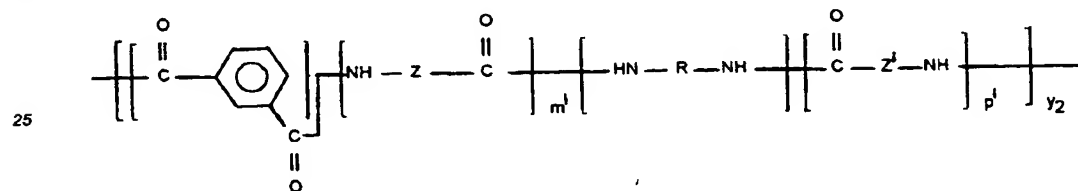
16.- Objets obtenus à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17.- Procédé de préparation d'une composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:

a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements:



et



dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200 et

$y_1/y_2 \geq 0,5$ ;

$m, p, m', p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0;

Z et Z', dans les motifs aliphatiques -NH-Z-CO- et -NH-Z'-CO-, identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $\{\text{CH}_2\}_n$  où n est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

-HN-R-NH- est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique;

le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et

b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO- où n' est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

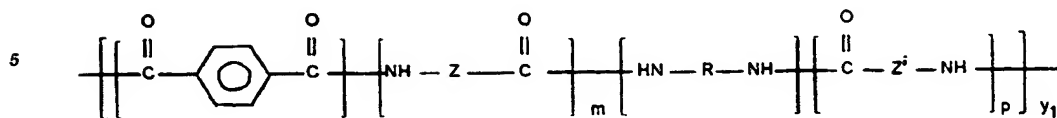
caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange desdits premier polyamide et polyamide semi-cristallin à une température supérieure à 300°C, de préférence entre 300°C et 400°C.

18.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la température de ladite étape de mélange est comprise entre 300 et 370°C.

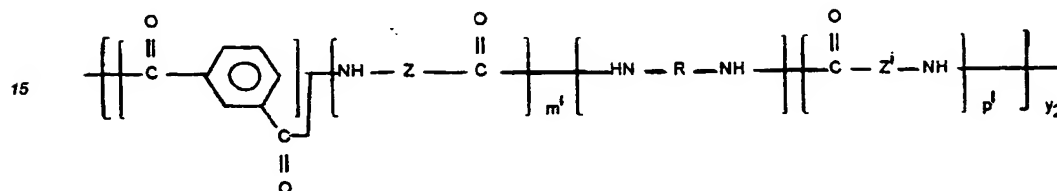
19.- Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le temps de séjour est compris entre 1 seconde et 20 minutes, de préférence 10 secondes et 5 minutes.

20.- Procédé de préparation d'une composition polyamide transparente à tenue aux agents chimiques élevée comprenant, en poids:

a) 1 à 99%, de préférence 5 à 95%, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements:



et



dans lesquels:

$y_1$  et  $y_2$  sont des nombres tels que leur somme  $y_1 + y_2$  est comprise entre 10 et 200;

$m$ ,  $p$ ,  $m'$ ,  $p'$  sont des nombres égaux ou supérieurs à 0;

$Z$  et  $Z'$ , dans les motifs aliphatiques  $-\text{NH}-\text{Z}-\text{CO}-$  et  $-\text{NH}-\text{Z}'-\text{CO}-$ , identiques ou différents sont soit un segment polyméthylène  $(\text{CH}_2)_n$  où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

$-\text{HN}-\text{R}-\text{NH}-$  est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique;

le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30% en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides; et

b) 99 à 1%, de préférence 95 à 5%, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35%, de préférence 50%, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$  où  $n$  est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides;

caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange dudit premier polyamide, éventuellement à l'état de prépolymère dont le degré de polymérisation est d'au moins 50% et dudit polymère semi-cristallin à une température comprise entre 250 et 350°C en présence d'un catalyseur d'amidification ou de transamidification.

21.- Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit catalyseur est l'acide phosphorique ou hypophosphoreux.

22.- Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la température est de 280 à 340°C.

23.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le temps de séjour est de 1 à 60 minutes, de préférence 5 à 30 minutes.

24.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que le degré de polymérisation dudit prépolymère du premier polymère est d'au moins 90%.

25.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisé en ce que l'étape de mélange est mise en oeuvre dans une extrudeuse.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 3440

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 409 666 (AMOCO CORPORATION) * revendications 1-15 * ---	1-25	C08L77/00 C08L77/06 //(C08L77/00, 77:00)
A	DE-A-2 344 334 (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * revendications 1-3 * ---	1-25	
A	EP-A-0 347 348 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendications 1-5 * ---	1-25	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 394 (C-465)(2841) 23 Décembre 1987 & JP-62 156 130 ( MITSUI PETROCHEMICAL IND. LTD. ) 11 Juillet 1987 * abrégé *  -----	1-25	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08L
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>16 MARS 1993</b>	Examinateur <b>GLANDDIER A.</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (04/87) (P0002)